

樊连杰,裴建国,邹胜章,等. 重庆市南川区南部岩溶地下水水文地球化学特征[J]. 中国岩溶, 2017, 36(5): 697-703.
DOI:10.11932/karst2017y61

重庆市南川区南部岩溶地下水水文地球化学特征

樊连杰,裴建国,邹胜章,杜毓超,卢丽

(中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室,广西 桂林 541004)

摘要:以重庆市南川区南部地区岩溶地下水为研究对象,通过野外调查和取样测试分析,对研究区内149件地下水样品进行水化学常规分析和微量重金属元素分析,结果表明:研究区内地下水化学类型以 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 、 HCO_3-Ca 和 $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca}$ 型为主。地下水中主要阴阳离子 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度均表现出与含水岩组相对应的关系,即碳酸盐岩类岩溶水 > 碳酸盐岩夹碎屑岩水 > 碎屑岩水。地下水中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比值表明研究区内绝大部分地下水径流过程中以方解石和白云石的共同溶解为主。地下水中微量重金属元素含量整体偏低,绝大部分水质都在Ⅲ类水标准以内,只有极个别点受到污染导致部分重金属组分偏高。

关键词:水化学;微量重金属;岩溶地下水;重庆市南川区

中图分类号:P641.3

文献标识码:A

文章编号:1001-4810(2017)05-0697-07

岩溶地区蕴藏着丰富的地下水资源,岩溶含水层提供全球大约25%人口的用水,未来还可能增加到50%^[1-2]。我国西南岩溶石山地区降水丰富,水资源总量大,岩溶水天然资源量为1 856 亿 $\text{m}^3\cdot\text{a}^{-1}$,占地下水天然资源总量的81.75%^[2-3]。重庆市天然地下水资源量为160.66 亿 $\text{m}^3\cdot\text{a}^{-1}$,其中岩溶地下水资源量为118.33 亿 $\text{m}^3\cdot\text{a}^{-1}$,占地下水资源量的73.65%^[4]。岩溶地下水往往是当地城乡供水的重要水源。由于岩溶区特殊的地质背景和环境特征,水化学性质容易受到外部活动的影响,导致一些岩溶区的地下水水质受到一定程度的影响^[5-7]。

岩溶地下水水文地球化学特征不仅能够反映地下水水质演化特征,而且通过对水化学组分来源、迁移和转化等水文地球化学的研究,能够在地下水成因、补给来源、径流途径、排泄方式、水岩相互作用以及其他水动力环境等方面提供一定的信息,水文地球化学研究已经成为解决地下水科学问题一种常用的手段^[7-8]。自然因素和人为因素是影响岩溶地下水水文地球化学特征的两个主要因素^[9-13]。地下水在参

与自然界的水文循环过程中,通过与大气水、地表水、以及流经的岩土进行组分的交换,形成水文地球化学特征不同的地下水^[14-16]。通过识别岩溶水化学组分来源和判断发生的水岩相互作用过程,对地区地下水资源的管理具有重要的科学意义和现实价值。

本文通过对重庆市南川南部地区岩溶地下水常规水化学组分和微量重金属元素的分析,结合水文地质条件,系统地阐述了研究区岩溶地下水的地球化学特征,总结研究区内岩溶水的补给特征,判断岩溶水主要组分的物质来源和水岩作用过程,为该地区岩溶地下水资源开发、管理提供科学依据。

1 研究区概况

南川区地处重庆南部,东南与贵州接壤,东北与武隆为邻,北接涪陵,西连巴南、綦江和万盛,是渝南黔北的重要交通门户。南川处于四川盆地东南边缘与云贵高原过渡地带,地形以山地为主,地势呈东南向西北倾斜,以石雷公路为界,大体构成中山低山两

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC0406104);中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费项目(2014023);中国地质调查局地质调查项目(DD20160302)和国家自然科学基金项目(41602277)联合资助

第一作者简介:樊连杰(1987-),助理研究员,主要从事岩溶水文地质环境地质研究。E-mail:fanlianjie@karst.ac.cn。

通信作者:裴建国(1957-),研究员,主要从事岩溶水文地质环境地质研究。E-mail:peijg2006@126.com。

收稿日期:2017-04-26

大地貌,石雷公路以南属大娄山褶皱地带,呈中低山地貌,以北呈浅丘陵低山地貌。区境内山脉多为北东—南西走向,境内最高点金佛山风吹岭海拔 2 251 m,最低点骑龙鱼跳河海拔 340 m,南川城区海拔 550 m 左右。南川区位于四川盆地东南缘,大娄山山脉西北侧,在漫长的地质发展史中,经历多次构造运动,加里东期沉积了巨厚的碳酸盐建造和碎屑岩建造,华力西期为海陆交互相沉积,演变成了本区丰富的煤、硫、铝资源。至印支期东南部隆起,西北部沉降,沉积了巨厚的陆相碎屑岩,是石英砂岩、铁矿等矿产的主要含矿层。

南川区地处扬子台坳川东南陷褶束的金佛山穹褶束,两者以七濯山基底断裂为界;区内主要褶皱有石溪向斜、龙骨溪背斜和金佛山向斜;主要断裂有神童冲断层、永安冲断层和乐村冲断层。

南川属亚热带湿润季风气候,具有气候温和,雨量充沛,立体差异明显,四季分明,无霜期长等特点。全年平均气温 16.5℃,多年平均降雨量为 1 160 mm。

研究区地层岩性以碳酸盐岩和碎屑岩两大岩类为主,构成了碳酸盐岩类含水岩组、碳酸盐岩夹碎屑岩类含水岩组和碎屑岩类含水岩组三种主要地下水含水岩组。研究区内岩溶强烈发育的纯碳酸盐岩强富水岩组,含水岩组包括寒武系中统茅坪组($\epsilon_2 m p$)、寒武系上统耿家店组($\epsilon_3 g$)、奥陶系下统红花

园组($O_1 h$)、三叠系下统嘉陵江组($T_1 j$)地层等,岩性主要为灰岩、白云岩,次为白云质灰岩夹泥岩、页岩;岩溶中等发育的次纯碳酸盐岩中等富水岩组,含水岩组包括寒武系中统高台组($\epsilon_2 g$)、上统毛田组($\epsilon_3 m$)和二叠系下统(P_1),岩性主要为灰岩、白云岩、白云质灰岩、泥质灰岩夹紫红色泥岩;岩溶弱发育的不纯碳酸盐岩弱富水岩组,含水岩组包括奥陶系中、上统(O_{2+3})、二叠系上统(P_2)、三叠系下统嘉陵江组下段($T_1 j^1$);碎屑岩类弱含水岩组,含水岩组包括奥陶系下统大湾组($O_1 d$)、志留系下统龙马溪组($S_1 l m$)、三叠系上统(T_3)和侏罗系,岩性主要为粉砂岩、石英砂岩、页岩、泥页岩、泥质灰岩等。研究区内环境地质问题主要是由于之前煤矿开采导致煤矿开采区出现地下水疏干,少部分地下水受到人为活动影响,主要是农业活动和煤矿开采,整体上研究区内环境条件较好。

2 样品采集与分析方法

在野外调查的基础上,本次研究于 2016 年 6—8 月完成样品采集(见图 1)共采集 149 件水样,其中碳酸盐岩类岩溶水 109 件,碳酸盐岩夹碎屑岩水 17 件,碎屑岩水 23 件。取样点布设包括岩溶地下河出口、岩溶泉以及碎屑岩裂隙水。采样瓶选用聚乙烯采样瓶,预先用蒸馏水清洗干净。在采样现场测定水温、

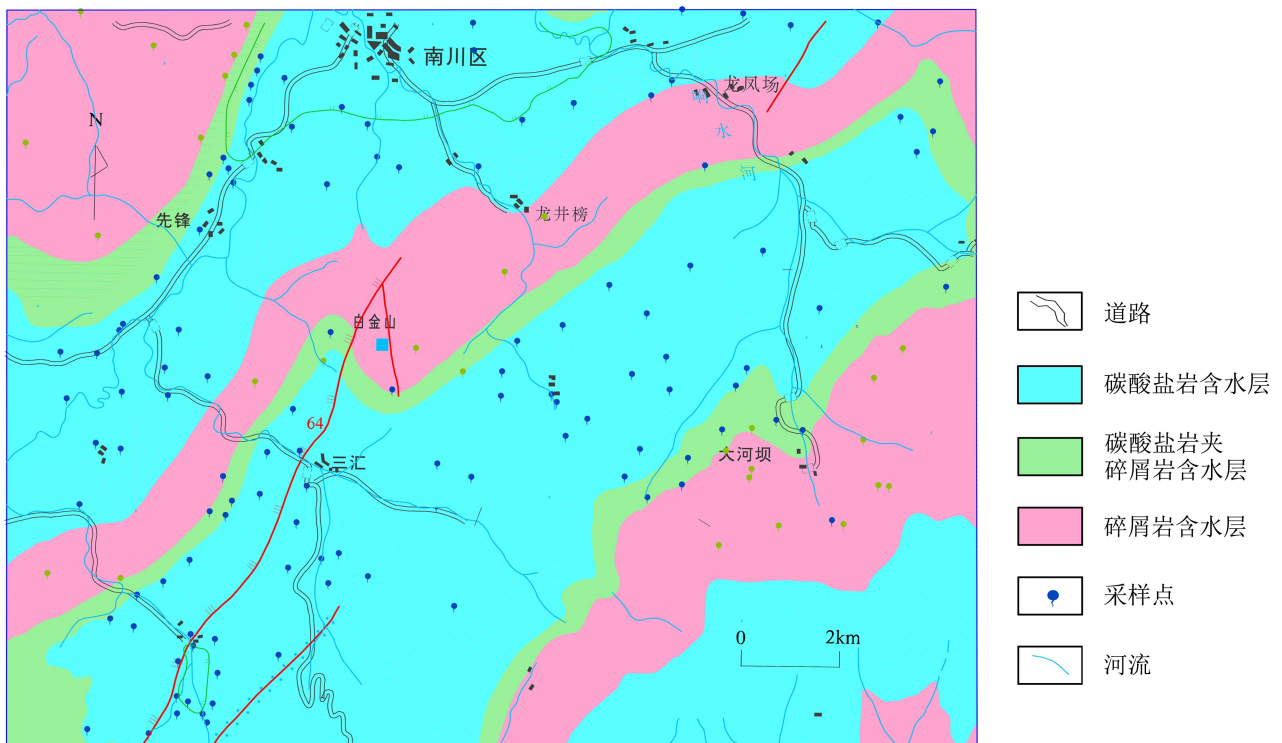


图 1 研究区采样点分布图

Fig. 1 Location of sampling sites in the study area

pH、电导率(EC)等水质参数的。水样采用0.45 μm 滤膜进行过滤处理;用于主量及微量金属元素分析的样品用高纯 HNO_3 酸化至 $\text{pH}<2$;用于阴离子分析的样品不酸化。水样中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等主量元素采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)进行分析; Cl^- 、 SO_4^{2-} 等主要阴离子采用离子色谱(IC)进行分析;水样碱度分析采用滴定法于水样采集后24 h内完成。水样主量金属元素及阴、阳离子分析在国土资源部岩溶地质资源环境监督检测中心完成,分析质量监控结果表明样品分析测试质量合格,完全能够满足研究的要求。本次所采集地下水测试指标包括阳离子: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ ;阴离子: Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 F^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 I^- ;微量重金属元素: Cu 、 Pb 、 Zn 、 Cr (六价)、 Cd 、 Mn 、 As 、 Hg 、和 Se 。

3 结 果

研究区内不同含水岩组地下水水化学参数特征见表1。从表1中可以看出,该地区地下水中阳离子以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主,在碎屑岩水中 Na^+ 含量平均值

略高于 Mg^{2+} ,但 Na^+ 变异系数值为1.10, Mg^{2+} 变异系数值为0.60,说明 Na^+ 数据离散程度较 Mg^{2+} 大,其中碳酸盐岩类岩溶水、碳酸盐岩夹碎屑岩水和碎屑岩水 Ca^{2+} 含量平均值分别为77.56 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、46.61 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和20.39 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Mg^{2+} 含量平均值分别为16.80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、4.99 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和3.48 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主, HCO_3^- 含量平均值分别为227.66 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、129.96 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和51.83 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 含量平均值分别为68.31 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、28.66 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和26.41 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,研究区内地下水中主要阴离子和阳离子含量特征整体上与其含水介质的类型相吻合。

碳酸盐岩类岩溶水、碳酸盐岩夹碎屑岩水和碎屑岩水 pH 平均值分别为7.39、7.30和6.91,整体上该地区地下水呈中性,碎屑岩水偏弱酸性;TDS 平均值分别为287.25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、151.33 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和84.92 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,绝大部分水样 TDS 小于300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;总硬度平均值262.86 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、136.93 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和65.26 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,根据硬度范围分类标准(CaCO_3 的 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 数)总硬度小于75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为极软水,75~150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为软水,150~300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为微硬水,研究区内地下水为极软水、软水和微硬水。

表1 不同含水岩组地下水水化学参数统计表

Table 1 Physic-chemical parameters of groundwater of different aquifers

参数		pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	TDS	总硬度
			mg · L ⁻¹									
碳酸盐岩类岩溶水 (N=109)	平均值	7.39	77.56	16.80	1.50	5.07	227.66	68.31	4.19	12.36	287.25	262.86
	最大值	8.08	375.49	37.87	8.65	71.65	382.10	862.98	26.70	60.87	1392.23	1049.44
	最小值	6.69	22.37	1.82	0.24	0.15	48.99	4.78	1.22	1.59	94.86	83.02
	变异系数	0.04	0.55	0.59	0.90	2.11	0.29	1.37	1.05	0.82	0.53	0.43
碳酸盐岩夹碎屑岩水 (N=17)	平均值	7.30	46.61	4.99	1.09	3.06	129.96	28.66	1.94	6.43	151.33	136.93
	最大值	7.53	64.20	12.92	3.69	10.76	169.82	121.70	3.29	17.10	270.82	203.88
	最小值	6.85	16.79	1.02	0.38	0.32	48.99	3.09	0.10	2.31	74.85	56.65
	变异系数	0.03	0.31	0.68	0.73	0.76	0.27	0.88	0.44	0.63	0.31	0.29
碎屑岩水 (N=23)	平均值	6.91	20.39	3.48	1.34	4.29	51.83	26.41	3.09	8.49	84.92	65.26
	最大值	7.70	71.34	10.13	6.61	22.20	212.28	78.89	24.75	56.50	214.59	194.98
	最小值	5.03	1.09	0.60	0.28	0.86	14.06	4.14	0.94	1.99	17.94	5.76
	变异系数	0.10	0.86	0.60	0.99	1.10	0.95	0.61	1.64	1.50	0.64	0.74

注:pH 无量纲,其余单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,总硬度以 CaCO_3 表示。

K^+ 含量平均值分别为1.50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、1.09 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和1.34 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,表明三类水中 K^+ 含量相差不大,从变异系数看 K^+ 含量在三类水的空间分布相差不大; Na^+ 平均值分别为5.07 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、3.06 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和4.29 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,碳酸盐岩类岩溶水和碎屑岩水变异系数分别为2.11和1.10,说明 Na^+ 在该两类型水中分布不均匀,尤其是在碳酸盐岩类岩溶水

中呈现强的空间变异性。 Cl^- 平均值分别为4.19 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、1.94 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和3.09 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,碳酸盐岩类岩溶水和碎屑岩水变异系数大于1,说明 Cl^- 在该两类水中分布不均匀; NO_3^- 平均值分别为12.36 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、6.43 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和8.49 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,碎屑岩水变异系数为1.50,说明 NO_3^- 在该含水岩组水中的分布极不均匀。

研究区内本次采集地下水样品中 Cr^{6-} 含量均小于 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Hg 含量均小于 $0.07 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; As 含量在碳酸盐岩类岩溶水中大于 $0.09 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样占 47%, 其中最小值为 $0.09 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值为 $0.97 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值 $0.24 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在碳酸盐岩夹碎屑岩水中大于 $0.09 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样占 29%, 最小值为 $0.11 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值为 $0.53 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值 $0.26 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在碎屑岩水中大于 $0.09 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样占 26%, 最小值为 $0.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值为 $0.79 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值 $0.40 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Pb 含量分别在碳酸盐岩类岩溶水、碳酸盐岩夹碎屑岩水和碎屑岩水中大于 $0.07 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样分别占 37%、47% 和 52%, 最小值分别为 $0.07 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.11 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.09 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值分别为 $0.81 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2.37 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值分别为 $0.23 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.64 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.85 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Cd 在碳酸盐岩类岩溶和碎屑岩水中大于 $0.06 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样分别占 12% 和占 35%, 最小值分别为 $0.06 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.062 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值分别为 $1.66 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.9 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值分别 $0.21 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.34 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在碳酸盐岩夹碎屑岩水中大于 $0.06 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样只有一个, 值为 $0.062 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Zn 含量在碳酸盐岩类岩溶水、碳酸盐岩夹碎屑岩水和碎屑岩水中大于 $0.8 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样分别占 14%、17% 和 26%, 最小值分别为 $0.97 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.31 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值分别为 $106 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $7.34 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和

$21.9 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值分别 $10.42 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3.12 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $13.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Mn 含量在碳酸盐岩类岩溶水、碳酸盐岩夹碎屑岩水和碎屑岩水中大于 $0.06 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样分别占 86%、88% 和 87%, 其中最小值分别为 $0.09 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.07 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.24 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值分别为 $2308 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $220 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $403 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值分别为 $36.29 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $22.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $42.7 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Cu 含量在碳酸盐岩类岩溶水和碎屑岩中大于 $0.09 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样均占 17%, 其中最小值分别为 $0.095 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值分别为 $14.7 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.46 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值分别为 $1.26 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.28 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在碳酸盐岩夹碎屑岩水中大于 $0.06 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样只有 1 件, 值为 $0.7 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Se 含量在三类水中大于 $0.09 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样分别占 85%、76% 和 83%, 最小值分别为 $0.091 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.12 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值分别为 $11 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.97 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.78 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值分别为 $0.65 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.29 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.31 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4 分析与讨论

4.1 地下水水化学特征

将测试结果投影到 Piper 三线图中(图 2), 结果表明研究区内地下水化学类型以 $\text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 、 $\text{HCO}_3 - \text{Ca}$ 和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca}$ 型为主。

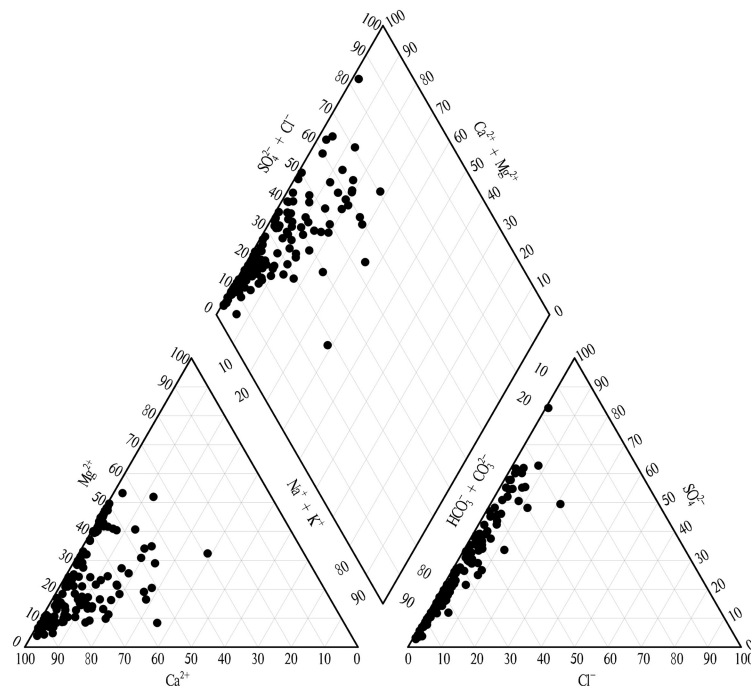


图 2 地下水 Piper 三线图 (%)

Fig. 2 Piper graph of groundwater (unit, %)

4.2 地下水中主要组分特征分析

研究区内地下水中主要阴阳离子 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度特征均表现出与含水岩组相对应的关系,即该主要阴阳离子浓度在碳酸盐岩类岩溶水、碳酸盐岩夹碎屑岩水和碎屑岩水中关系为:碳酸盐岩类岩溶水离子浓度>碳酸盐岩夹碎屑岩水离子浓度>碎屑岩水离子浓度。研究区地下水主要接受大气降水补给,在接受降水补给后主要沿裂隙和岩溶管道径流,在径流过程中与含水层岩石中主要矿物发生反应,溶解或沉淀部分水化学组分,在长期的水岩相互作用影响下,形成不同含水岩组条件下具有不同水化学性质的地下水^[18]。大气降水降落过程中吸收了大气中的 O_2 和 CO_2 ,进入地下后又吸收了土壤中因有机质氧化而产生的 CO_2 ,因此,大气降水不仅可以溶解 NaCl 、 CaSO_4 等易溶物质,而且可以溶解较难溶解的 CaCO_3 ,碳酸钙和白云石的化学溶解过程如下: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$; $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 4\text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+}$,一段时间后,易溶盐类因快速溶解而消失,形成以溶解碳酸盐为主的溶滤作用,导致了低矿化度的 HCO_3-Ca 、 $\text{HCO}_3-\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 水。溶滤作用造成地下水矿化度增加的另一个来源是硫酸盐,其中主要是硫酸钙。地下水溶解石膏和硬石膏后,便形成矿化度较高的 SO_4-Ca 水,溶解过程如 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$,研究区内下三叠统嘉陵江组地层岩性为白云岩、白云质灰岩夹石膏,地下水在径流过程中溶解部分石膏导致 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4-\text{Ca}$ 型水的形成。

地下水中 Mg/Ca 摩尔浓度比值能够反映地下水所流经含水层的岩性,当地下水流经灰岩含水层时,地下水中 Mg/Ca 摩尔浓度比值介于 0.01~0.26 之间,流经白云岩含水层时,地下水中 Mg/Ca 摩尔比值大于 0.85^[18]。通过计算不同含水介质水样 Mg/Ca 摩尔浓度比值,绘制出 Mg/Ca 摩尔浓度比值与 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 的相关关系图(图3)。通过图3可以看出,研究区内碳酸盐岩地下水中 Mg/Ca 摩尔比值介于三个区间,反映出研究区内碳酸盐岩地下水流经灰岩、白云质灰岩和白云岩含水层,且与 SO_4^{2-} 质量浓度表现出一定程度的负相关性,随着 SO_4^{2-} 质量浓度增加, Mg/Ca 摩尔浓度比值相应的减小;碳酸盐岩夹碎屑岩水 Mg/Ca 摩尔浓度比值主要集中在 0.01~0.26 之间,说明该类型水主要流经灰岩含水层;碎屑岩水大部分 Mg/Ca 摩尔比值小于 0.85,说

明该类型水溶解了碳酸钙和白云岩中矿物,该特点与在本地区开展水文地质调查时发现部分碎屑岩层水 Ca 含量偏高相吻合,且与 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 具有一定的负相关性。碳酸盐岩地下水和碎屑岩水 Mg/Ca 与 SO_4^{2-} 的负相关性说明在径流过程中有石膏的溶解。

地下水中 Na^+ 主要来源于铝硅酸盐矿物的风化、盐岩沉积层、分散在岩石土壤中的盐岩等,钠盐都具有较高的溶解度,说明 Na^+ 具有很强的迁移性。 K^+ 主要来源于盐岩、长石和云母等矿物的溶解,一般只有 Na^+ 含量的 4%~10%,研究区内 K^+ 和 Na^+ 平均含量在三种地下水中相差不大,出现的个别极值点可能是人为污染引起的。

研究区内 NO_3^- 平均含量仅次于 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} ,地下水中 NO_3^- 容易受到农业活动的影响,主要是现代农业氮肥的高频率使用,氮肥施入土壤后,有一部分被土壤吸附,在大气降水或灌溉条件下,经硝化作用转变为 NO_3^- ,化学反应主要经历两个步骤: NH_4^+ 通过亚硝化杆菌转化为 NO_2^- , $\text{NH}_4^+ + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{能量}$; NO_2^- 通过硝化杆菌转化为 NO_3^- , $\text{NO}_2^- + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{能量}$ 。在岩溶地区岩溶管道比较发育,地下水中含氧量相对较高,使得“三氮”的转化主要经过硝化作用转变为 NO_3^- ,导致该地区 NO_3^- 的检出含量较高^[20]。

4.3 地下水中微量重金属元素特征分析

研究区内微量元素含量整体偏低,全部水样中 Cr 和 Hg 含量小于检出限值,根据地下水水质标准 DZ/T0290-2015 , As 含量均小于地下水水质标准Ⅰ类水标准; Pb 、 Cd 含量均小于Ⅲ类水标准; Zn 和 Cu 含量均小于Ⅱ类水标准; Mn 在碳酸盐岩水中有一个水点含量达到Ⅴ类水标准,含量值为 $2\,308\,\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,据野外调查,该点为岩溶下降泉,在其附近有开采的煤矿,水质受到煤矿尾水影响,该地下水颜色呈浅黄色,电导率达 $737\,\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,且在下雨时水很浑浊;另一个水点达到Ⅳ类水标准,该水点为岩溶下降泉,出露于农田低洼处,水量较小,水流动不畅,是附近村民洗衣地点,水面漂浮白色泡沫。在碳酸盐夹碎屑岩水中有一个水点是Ⅳ类水,在碎屑岩水中有两个水点是Ⅳ类水,调查发现这些水点共同点是地下水储存在一个相对封闭的水池中,水质几乎不流动,容易受外界污染。 Se 只有一个水样达到Ⅳ类水标准,含量值为 $11\,\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,略高于Ⅲ类水标准 $10\,\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,该水点位于农田低洼处,可能是受到农药化肥污染。

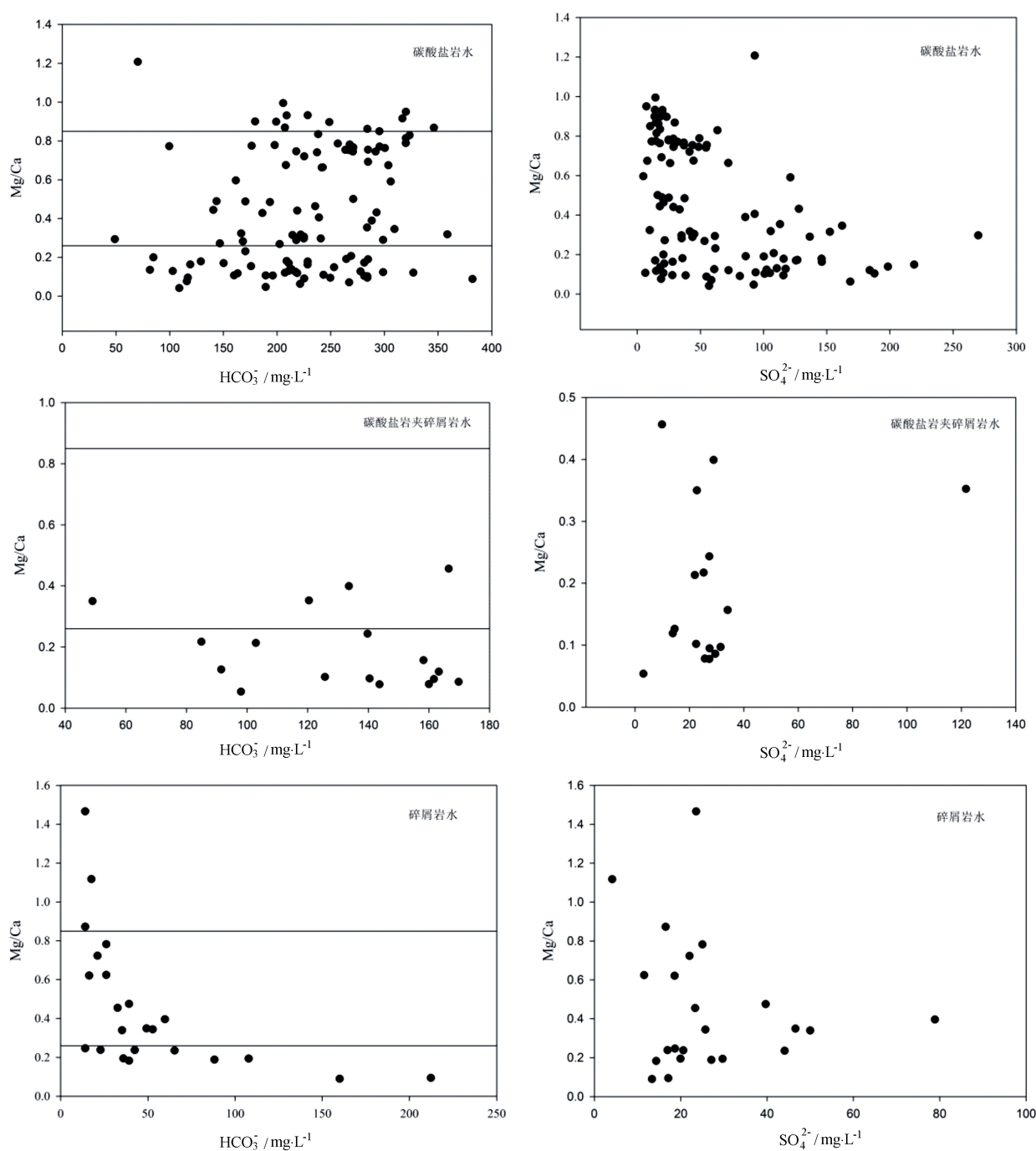


图3 研究区不同类型地下水 Mg/Ca 与 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 关系图

Fig. 3 Relationship between Mg/Ca , HCO_3^- , and SO_4^{2-} in different types of groundwater in the study area

5 结论

(1) 研究区内地下水化学类型以 $HCO_3-Ca \cdot Mg$ 、 HCO_3-Ca 和 $HCO_3 \cdot SO_4-Ca$ 型为主；

(2) 地下水中主要阴阳离子 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均表现出与含水岩组相对应的关系，即碳酸盐岩类岩溶水 > 碳酸盐岩夹碎屑岩水 > 碎屑岩水；

(3) 地下水中 Mg/Ca 摩尔比值表明，研究区内绝大部分地下水径流过程中以碳酸钙和白云石的共同溶解为主；

(4) 地下水中微量重金属元素含量整体偏低，绝大部分水质都在Ⅲ类水标准以内，只有极个别采样点因受到污染，导致部分微量重金属元素含量偏高。

参考文献

- [1] 袁道先,朱德浩,翁金桃,等. 中国岩溶学[M]. 北京:地质出版社,1993:21-57.
- [2] 裴建国,梁茂珍,陈阵. 西南岩溶石山地区岩溶地下水系统划分及其主要特征值统计[J]. 中国岩溶, 2008, 27(1):6-10.
- [3] 王宇. 西南地区岩溶水源地类型及开发技术条件[J]. 中国岩溶, 2009, 28(4):370-374.
- [4] Pu J, Yuan D, Cheng Z, et al. Hydrogeochemistry and possible sulfate sources in karst groundwater in Chongqing, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 68(1):159-168.
- [5] Wu P, Tang C, Zhu L, et al. Hydrogeochemical characteristics of surface water and groundwater in the karst basin, southwest China[J]. Hydrological Processes, 2009, 23(14):2012-2022.
- [6] Wang J, Jin M, Jia B, et al. Hydrochemical characteristics and geothermometry applications of thermal groundwater in northern Jinan, Shandong, China[J]. Geothermics, 2015, 57:185-195.
- [7] 樊连杰,裴建国,杜毓超,等. 广西红水河中下游澄江地区地下水地球化学特征[J]. 现代地质, 2015(4):958-966.
- [8] 袁建飞,邓国仕,徐芬,等. 毕节市北部岩溶地下水水文地球化学特征[J]. 水文地质工程地质, 2016, 43(1):12-21.
- [9] 陈正华,曾亮,刘宇. 重庆鱼田堡煤矿采动条件下顶板岩溶地下水运移规律探讨[J]. 中国岩溶, 2017, 36(1):67-74.
- [10] 樊连杰,裴建国,杜毓超,等. 广西红水河中下游马山地区地下水重金属含量及分布特征[J]. 中国岩溶, 2015, 34(4):410-414.
- [11] 刘绍华,郭芳,姜光辉,等. 桂林市峰林平原区岩溶水文地球化学特征[J]. 地球与环境, 2015, 43(1):55-65.
- [12] 杨平恒,卢丙清,贺秋芳,等. 重庆典型岩溶地下水系统水文地球化学特征研究[J]. 环境科学, 2014, 35(4):1290-1296.
- [13] 王焰新,高旭波. 人类活动影响下娘子关岩溶水系统地球化学演化[J]. 中国岩溶, 2009, 28(2):103-112.
- [14] 辛宝东. 北京市房山区岩溶地下水水文地球化学特征[J]. 水文地质工程地质, 2005, 32(3):74-75.
- [15] Qiu-Yu LU, Yang T, Liao SB. Application of Karstic Water Hydrochemical Characteristics in karst water system-A Case Study of Changhe karst water system[J]. Ground Water, 2008, 30(5):15-17, 24.
- [16] 邹胜章,于晓英,张国臣,等. Mn—Cr(VI)在岩溶水系统内的交互作用[J]. 地球科学, 2012, 37(2):289-293.
- [17] 于磊磊,漆继红,许模,等. 昆明吴家营岩溶水系统边界的水文地球化学分析[J]. 中国岩溶, 2015, 34(5):438-444.
- [18] 姜光辉,郭芳,于爽. 岩溶水系统的水化学曲线及其在水文地质研究中的应用[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2015, 45(3):899-907.
- [19] Xiang Long, Ziyong Sun, Aiguo Zhou, et al. Hydrogeochemical and isotopic evidence for flow paths of karst waters collected in the Heshang Cave, Central China[J]. Journal of Earth Science, 2015, 26(1):149-156.
- [20] 梁秀娟,肖长来,盛洪勋,等. 吉林市地下水中“三氮”迁移转化规律[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2007, 37(2):335-340.

Hydrogeochemical characteristics of karst groundwater in southern Nanchuan district of Chongqing

FAN Lianjie, PEI Jianguo, ZOU Shengzhang, DU Yuchao, LU Li

(Institute of Karst Geology, CAGS/ Key Laboratory of Karst Dynamics, MLR & GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract This work focused on the karst groundwater in southern Nanchuan District of Chongqing city. We have analyzed hydrochemical components and trace heavy metals in 149 pieces of samples. The results indicate that the hydrochemical types of groundwater are dominated by $\text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$, $\text{HCO}_3 - \text{Ca}$ and $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca}$. Most major chemical components of groundwater are Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- and SO_4^{2-} , which show the corresponding relation with the water-bearing rock groups, i. e. carbonate karst water > carbonate rock and clastic rock water > clastic rock water. The ratio of $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ in underground water shows that the co-dissolution of calcium carbonate and dolomite is dominant in the groundwater runoff process. The content of trace heavy metals is generally on the low side in groundwater. Most of the water quality is within the category III of water standard, only a few contaminated spots lead to some heavy metals on the high side.

Key words hydrochemical characteristics, trace heavy metal, karst groundwater, Nanchuan district of Chongqing

(编辑 张玲)